BEITRÄGE

ZUR

KENNTNIS EINIGER DERIVATE

DES UNSYMMETRISCHEN

DINITRODIPHENYLAMINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

KARL ALMENRÄDER

AUS WIESBADEN.

WIESBADEN

DRUCK VON GEBRÜDER PETMECKY

1893.

BEITRÄGE

ZUR

KENNTNIS EINIGER DERIVATE

DES UNSYMMETRISCHEN

DINITRODIPHENYLAMINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

KARL ALMENRÄDER

AUS WIESBADEN.

WIESBADEN

DRUCK VON GEBRÜDER PETMECKY

1893.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0122

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

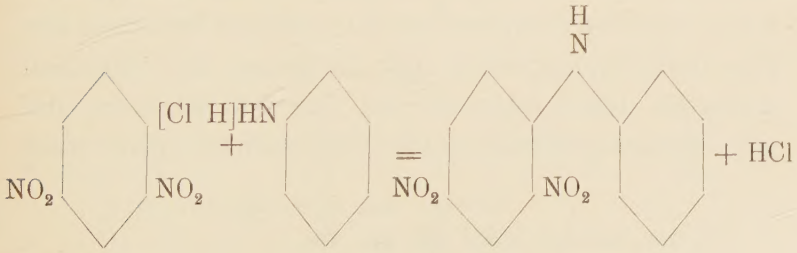
gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Piccard für das rege Interesse, womit er meine Studien verfolgte, sowie Herrn Professor Nietzki für den bewährten Rat, den er mir während der Ausführung der Arbeiten stets erteilte, meinen besten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Das unsymmetrische Dinitrodiphenylamin wurde im Jahre 1870 von C. Clemm[1]) beim Erwärmen von Bromdinitrobenzol ($Br : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) mit Anilin dargestellt. Später gelangte Willgerodt[2]) zu derselben Verbindung, indem er eine alkoholische Anilinlösung auf Dinitrochlorbenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 : = 1 : 2 : 4$) einwirken liess.

Die Bildung dieses unsymmetrischen Dinitrodiphenylamins geht so vor sich, dass Dinitrochlorbenzol in das Anilin unter Austritt von Salzsäure eingreift, da ja Halogene leicht bei Anwesenheit von Nitrogruppen gegen basische Gruppen wie Ammoniak oder Derivate desselben ausgetauscht werden. Das Schema möge den Vorgang verdeutlichen:



[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **3**, 128.

[2]) „ „ „ „ **9**, 977.

Ausser diesem unsymmetrischen Dinitrodiphenylamin sind noch zwei symmetrische bekannt, deren Nitrogruppen auf die beiden Benzolkerne verteilt sind.

Otto N. Witt[1]) bekam sie aus dem Nitrosodinitrodiphenylamin durch Abspaltung der Nitrosogruppe bei Anwendung von Anilin oder alkoholischer Kalilauge, und sie erwiesen sich durch die Trennung mit Anilin und Alkohol als die Ortho- und Para-Verbindung[2]).

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war nun die, zunächst die Reductionsproducte des unsymmetrischen Dinitrodiphenylamins darzustellen, um von diesen aus zu weiteren Derivaten zu gelangen. Partielle Reductionen führten zu einem Nitramidodiphenylamin, ein Diamidodiphenylamin entstand durch den Ersatz beider Nitrogruppen. Es ist bis jetzt schon eine Reihe von Amidodiphenylaminen dargestellt worden, von denen ich hier kurz die wichtigsten aufzählen will.

Es sei zuerst das Para-Amidodiphenylamin von Otto N. Witt[3]) erwähnt, das später R. Nietzki und Otto N. Witt[4]) durch Reduction von Nitrodiphenylamin bekamen und sich durch die Schwerlöslichkeit seines schwefelsauren Salzes auszeichnet. Eine gleiche Eigenschaft besitzt das Sulfat des symmetrischen Para-Diamidodiphenylamins derselben Forscher[5]), zu dem sie durch Reduction des Para-Dinitrodiphenylamins mit Essigsäure und Zinkstaub gelangten. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure und gewöhnlichem Phosphor erhielt

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 758.
[2]) „ „ „ „ **12**, 1400.
[3]) „ „ „ „ **12**, 262.
[4]) „ „ „ „ **12**, 1401.
[5]) „ „ „ „ **12**, 1402.

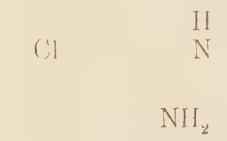
R. Nietzki[1]) ein Jahr vorher aus dem Anilinschwarz schon das Para-Diamidodiphenylamin. Verschieden davon ist das symmetrische Ortho-Diamidodiphenylamin, denn diese Base ist ein Oel und bildet leicht lösliche, schwierig krystallisierende Salze.

Später sind noch einige Amidodiphenylamine erhalten worden, indem man Condensationsproducte aus Ortho-Bromnitrobenzol mit Anilin[2]), aus Dinitrochlorbenzol mit Para-Phenylendiamin[3]), ferner aus Trinitrodiaethylhydrochinon mit Dimethylparaphenylendiamin[4]), sowie aus Dinitrochlortoluol mit Dimethylparaphenylendiamin[5]) herstellte und dieselben reducierte.

Da diese zuletztgenannten Amidodiphenylamine sich gegen Oxydationsmittel unbeständig zeigten, so wurde das Studium der Oxydationsproducte näher ins Auge gefasst, und man gelangte dabei zu den Azinen.

Das Diamidodiphenylamin in der vorliegenden Arbeit ist nun ein Analogen der erwähnten Körper und wurde deshalb ebenfalls der Oxydation unterworfen.

Um die Aufzählung der Amidodiphenylamine zu vervollständigen, sei noch auf ein Amidochlordiphenylamin von Otto Ernst[6])



---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **11,** 1097.
[2]) „ „ „ „ **23,** 1840.
[3]) „ „ „ „ **23,** 1852.
[4]) „ „ „ „ **24,** 3827.
[5]) „ „ „ „ **25,** 3008.
[6]) „ „ „ „ **23,** 3423.

aufmerksam gemacht, das dieser durch Einwirkung von Nitrometachlornitrobenzol ($NO_2 : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 5$) auf Anilin[1]) und nachheriger Reduction des Condensationsproductes erhielt, und welches bei der Oxydation einen Farbstoff von noch unbekannter Constitution gab.

Bevor ich jedoch zur Arbeit selbst übergehe, möchte ich noch die Darstellungsweisen des unsymmetrischen Dinitrodiphenylamins vorausschicken; ich bin dabei im wesentlichen nach den Angaben von Willgerodt verfahren, indem ich wie dieser das leicht zu beschaffende Dinitrochlorbenzol mit Anilin combinierte.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 771.

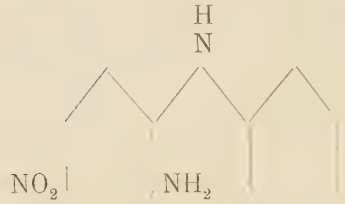
Darstellung des unsymmetrischen Dinitrodiphenylamins.

Zur Darstellung von Dinitrodiphenylamin erhitzte ich 50 gr. Dinitrochlorbenzol mit 60 gr. Anilin auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit löst sich das Dinitrochlorbenzol im Anilin auf, und es tritt dann eine so lebhafte Reaction ein, dass sich das Anilin bis zu seinem Siedepunkt erhitzt. Man lässt darauf das Gemenge erkalten; es scheidet sich dabei das Dinitrodiphenylamin in kleinen, roten Krystallen aus, die mit dem gebildeten salzsauren Anilin und dem unveränderten einen festen Kuchen bilden. Letztere Substanzen werden mit warmem Alkohol entfernt, der gleichzeitig das Dinitrodiphenylamin reinigt.

Eine weitere Bildung ist die, dass man moleculare Mengen Dinitrochlorbenzol und Anilin in Alkohol löst, das Gemisch erhitzt und dann Ammoniak zufügt, um die entstehende Salzsäure zu binden. Schon während der Reaction scheidet sich das Dinitrodiphenylamin ab, das man mit Wasser und Alkohol auswäscht. In beiden Fällen entspricht die Ausbeute der theoretischen.

Partielle Reduction des Dinitrodiphenylamins.

Nitramidodiphenylamin.



Zur partiellen Reduction wurde sowohl nach der Methode von Beilstein und Kurbatow[1]), als nach der von Richard Anschütz und Fritz Heusler[2]) verfahren, von denen jene Schwefelammonium, letztere aber eine alkoholische Lösung von Salzsäure und die zur partiellen Reduction nötige Menge Zinnchlorür anwandten[3]).

Zur Darstellung von Nitramidodiphenylamin eignet sich besonders das erste Verfahren, während die Resultate des zweiten ziemlich mangelhaft waren.

In ein Gemisch bestehend aus 50 gr. Dinitrodiphenylamin, 500 gr. Alkohol und 50 gr. Ammoniak wird unter gleichzeitigem Erwärmen Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach einiger Zeit nimmt die alkoholische Lösung eine dunklere Farbe an, und unter öfterem Umschütteln lässt man so lange Schwefelwasserstoff einwirken, bis kein ungelöstes Dinitrodiphenylamin sich mehr am Boden des Gefässes befindet. Darauf lässt man die Lösung etwas erkalten, filtriert sie von dem abgeschiedenen Schwefel ab

[1]) Lieb. Ann. **176,** 44.
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **19,** 2161.
[3]) Vergl. Kekulé, Lehrb. org. Chemie **2,** 579.

und versetzt das Filtrat mit viel Wasser. Das Nitramidodiphenylamin fällt sofort in rotbraunen Flocken aus, welche man nach kurzem Stehen coliert und direct zu weiteren Derivaten verwendet. Ein Teil derselben wurde zur Reinigung mit Salzsäure übergossen. Das gebildete salzsaure Salz scheidet sich in gelben Kryställchen ab, aus denen man durch Zusatz von Ammoniak zu der heissen Salzsäure haltigen Lösung derselben die Base wieder gewinnt. Das Nitramidodiphenylamin krystallisiert aus verdünntem heissem Alkohol in roten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 125° liegt.

Die zweite Darstellungsweise des Nitramidodiphenylamins ist die, dass man 2 gr. Dinitrodiphenylamin und 5 gr. Zinnchlorür mit viel Alkohol versetzt, und in das Gemisch Salzsäuregas bis zum starken Vorwalten desselben einleitet. Aus dieser Lösung scheiden sich bald gelbe Krystalle ab, welche ich absaugte und deren Lösung mit Ammoniak versetzte. Die dadurch sich niederschlagenden braunen Flocken wurden aus Alkohol in roten Krystallen erhalten, die bei 125° schmolzen, also denselben Schmelzpunkt wie die oben erwähnten zeigten. Es war somit der gleiche Körper durch die beiden Darstellungsweisen entstanden, es fragte sich nun, welche von den beiden Nitrogruppen angegriffen war. Es wurde dies festgestellt durch das Verhalten gegen salpetrige Säure.

Die Bildung eines Azimids, das später beschrieben wird, zeigte, dass die in Ortho-Stellung zum Imid befindliche Nitrogruppe reduciert war.

Die Analyse bestätigte die obige Formel; es lieferten:

I. 0,176 gr. Subst. 0,0836 gr. Wasser und 0,4038 gr. Kohlensäure.

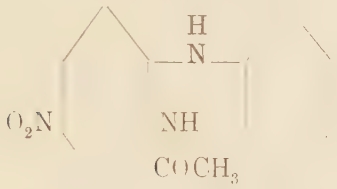
II. 0,1546 gr. Subst. gaben bei 17° und 748,4 mm Druck 24,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{12}H_{11}O_2N_3$	Gefunden: I.	II.
C. = 62,88 %	62,56	— %
H. = 4,80 %	5,28	— %
N. = 18,34 %	—	18,38 %

Die Salze, das salzsaure wie das schwefelsaure scheiden sich auf Zusatz der betreffenden Säuren in gelben Krystallen ab. Sie sind in den verdünnten Säuren schwer löslich und krystallisieren bald wieder aus. Beide Salze verlieren an der Luft, schneller beim Erhitzen auf 100° ihre gelbe Farbe, die dabei in eine ziegelrote umschlägt.

Nitramidodiphenylamin und Essigsäureanhydrid.

Acetylamidonitrodiphenylamin.



3 gr. Nitramidodiphenylamin wurden mit Essigsäureanhydrid in geringem Ueberschuss versetzt. Sofort bildete sich ein dicker Brei, wobei die erst rote Farbe in eine gelbe umschlug.

Derselbe wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, sodann in Wasser gegossen und nach kurzem Stehen abgesaugt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man ein analysenreines Product.

Es sind goldgelbe Nädelchen mit einem Schmelzpunkt von 163—164°.

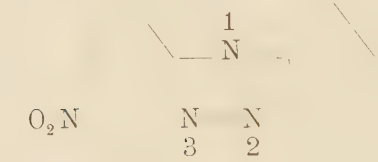
I. 0,1723 gr. Subst. ergaben 0,0783 gr. Wasser und 0,3899 gr. Kohlensäure.

II. 0,1623 gr. Subst. lieferten bei 18° und 732,6 mm Druck 22,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{14}H_{13}O_3N_3$	Gefunden: I.	II.
C. = 61,99 %	61,69	— %
H. = 4,80 %	5,05	— %
N. = 15,50 %	—	15,68 %

Das Verhalten der salpetrigen Säure gegen Nitramidodiphenylamin.

Nitroazimidodiphenylamin.



In einer Porzellanschale wurden 45 gr. Nitramidodiphenylamin in sehr viel Wasser suspendiert, dazu 50 gr. Salzsäure (spec. Gew. 1,16) gegeben, und in das Gemisch eine Auflösung von 14 gr. Natriumnitrit in Wasser langsam unter Umrühren einfliessen gelassen. Ist alles zugesetzt, so ist die rote Farbe verschwunden, und das Azimid ballt sich in gelblichen Flocken zusammen. Man coliert sie ab und krystallisiert sie mehrere Male aus heissem Alkohol, in welchem sie leicht löslich sind, um. Zur vollständigen Reinigung setzt man zweckmässig dem Alkohol etwas Tierkohle zu, und man erhält dann lange, schwach gelblich gefärbte Nadeln, die bei 167° schmelzen, und bei höherer Temperatur sublimieren.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz stimmte auf die angeführte Formel und ergab folgende Zahlen:

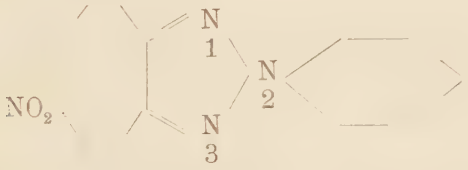
I. 0,2245 gr. Subst. lieferten 0,0695 gr. Wasser und 0,4928 gr. Kohlensäure.

II. 0,137 gr. Subst. lieferten bei 18° und 746,4 mm Druck 28 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{12}H_8O_2N_4$	Gefunden I.	II.
C. = 60,00 %	59,87	— %
H. = 3,33 %	3,43	— %
N. = 23,33 %	—	23,65 %

Vor einigen Jahren liessen C. Willgerodt und B. Hermann[1]) alkoholische Lösungen von 1 Molekel Dinitrochlorbenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) und 2 Molekeln Phenylhydrazin in der Hitze aufeinander einwirken und gelangten so zu einem Körper, dem sie den Namen Dinitrosoazobenzol beilegten. Er krystallisiert in hellen, fast weissen Nadeln, die den Schmelzpunkt von 178° besitzen.

Später wiederholten F. Kehrmann und J. Messinger[2]) die Versuche und nannten die Verbindung Nitrophenylazimidobenzol, indem sie ihr folgende Formel beilegten:

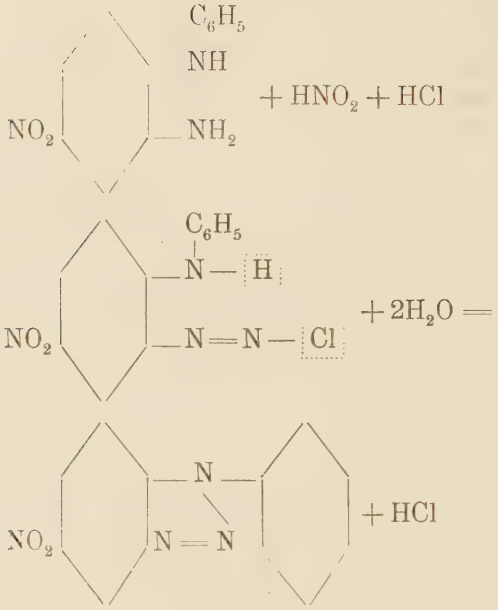


deren Richtigkeit die Forscher durch die Darstellung eines Amidophenylazimidobenzols bewiesen.

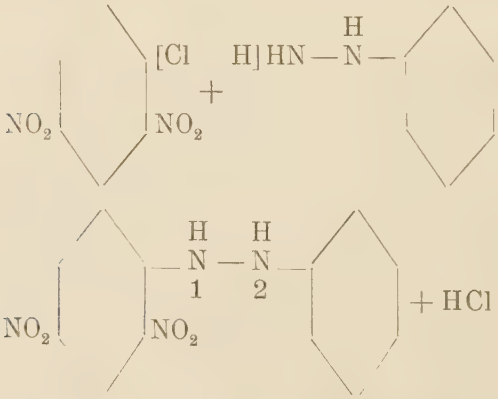
Man sieht gleich, dass diese Formel mit der in der Ueberschrift angegebenen isomer ist, indem im ersteren Falle die Phenylgruppe am mittleren Stickstoffatom, im letzteren an dem äusseren sich befindet. Beide Formeln lassen sich nach der Bildungsweise der Körper erklären.

Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Nitramidodiphenylamin wird wahrscheinlich zuerst eine Diazoverbindung entstehen, deren Chloratom sich aber direct mit dem Wasserstoff der Imidgruppe als Salzsäure ausscheidet. Das Schema möge dies veranschaulichen:

[1]) Journ. für pract. Chemie **40**, 252.
[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **25**, 898.



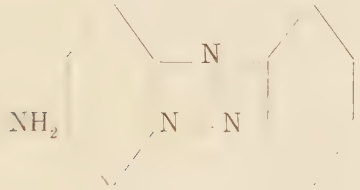
Im Gegensatz hierzu bildet sich bei der Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Phenylhydrazin zunächst Dinitrohydrazobenzol,



bei welchem sich die Phenylgruppe am zweiten Stickstoffatom befindet.

Reduction des Nitroazimidodiphenylamins.

Amidoazimidodiphenylamin.



25 gr. Nitroazimidodiphenylamin werden in eine heisse Lösung von 100 gr. Zinnchlorür in 110 gr. Salzsäure (spec. Gew. 1,16), die mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt ist und metallisches Zinn enthält, langsam eingetragen.

Die Lösung und Reduction des Nitroazimidodiphenylamins geht ziemlich leicht von statten. Ist alles eingetragen, so erhitzt man noch kurze Zeit, filtriert dann von dem Zinn ab, und beim Abkühlen scheidet sich in feinen, weissen Nädelchen das Zinndoppelsalz ab. Das abgepresste Salz wurde in Wasser gelöst, und in der Wärme das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt Das Filtrat wurde mit concentrierter Salzsäure versetzt, worauf sich das salzsaure Salz in reichlicher Menge abschied; aus der zur Trockene verdampften Mutterlauge wurde der Rest des salzsauren Salzes gewonnen.

Aus diesem erhielt man die freie Base durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Ammoniak. Sie schied sich als weisse krystallinische Masse ab, die abgesaugt und aus verdünntem heissem Alkohol umkrystallisiert wurde.

Die Base bildet weisse Krystalle, die sich etwas gelblich färben, und einen Schmelzpunkt von 159° zeigen,

während das isomere Amidophenylazimidobenzol von F. Kehrmann und J. Messinger [1]), das sie aus ihrem Nitrophenylazimidobenzol dargestellt haben, bei 183° schmilzt, und sich durch starke Fluorescenz in Alkohol, Eisessig, Aether, Benzol u. s. w. auszeichnet. Die ausgeführten Analysen stimmen auf die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_4$.

I. 0,2019 gr. Subst. lieferten 0,0944 gr. Wasser und 0,5062 gr. Kohlensäure.

II. 0,1322 gr. Subst. lieferten 31,5 ccm Stickstoff bei 21 und 739,3 mm Druck.

Berechnet für: $C_{12}H_{10}N_4$	Gefunden: I.	II.
C. = 68,57 %	68.40	— %
H. = 4,76 %	5,20	— %
N. = 26,67 %	—	27,03 %

Versetzt man die Lösung von 2 gr. des salzsauren Salzes in Wasser mit Platinchlorid in geringem Ueberschuss, so fällt das Platindoppelsalz sofort in hellgelben Flocken aus, die ich durch Auswaschen mit Wasser reinigte. Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet, es ergaben:

I. 0,5608 gr. Subst. 0,132 gr. Platin.

II. 0,4097 gr. Subst. 0,0966 gr. Platin.

Berechnet für: $C_{24}H_{22}N_8Cl_6$ Pt.	Gefunden: I.	II.
Pt. = 23,70 %	23,53 %	23,58 %

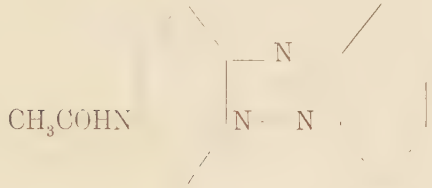
Dem Platinsalz kommt somit die folgende Formel zu:

$$2C_{12}H_{10}N_4,\ 2HCl,\ PtCl_4.$$

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **25**, 900.

Amidoazimidodiphenylamin und Essigsäureanhydrid.

Acetylamidoazimidodiphenylamin.



Aus dem salzsauren Amidoazimidodiphenylamin wird das entsprechende Acetylproduct gewonnen, wenn man dieses mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat zum gelinden Sieden erhitzt. Es entsteht eine breiige Masse, die durch Eingiessen in Wasser von dem Essigsäureanhydrid befreit wird.

Das weisse Product wurde mit Wasser ausgewaschen und durch Auflösen in heissem Alkohol oder Eisessig in weissen kleinen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 266° liegt, erhalten.

Die ausgeführten Analysen bestätigten die angeführte Formel:

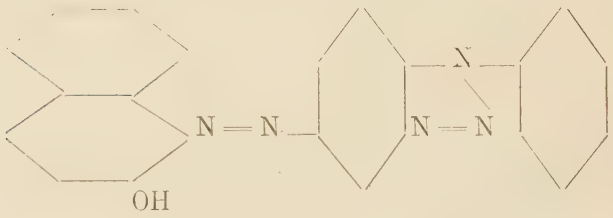
I. 0,1648 gr. Subst. ergaben 0,0727 gr. Wasser und 0,4025 gr. Kohlensäure.

II. 0,1209 gr. Subst. ergaben bei 22° und 740,7 mm Druck 24 ccm. Stickstoff.

Berechnet für: $C_{14}H_{12}ON_4$		Gefunden: I.	II.
C.	= 66,67 %	66,63	— %
H.	= 4,76 %	4,92	— %
N.	= 22,22 %	—	22,49 %

Amidoazimidodiphenylamin und β-Naphtol.

Phenylazimidoazobenzol-β-Naphtol.



Zur Darstellung eines Azokörpers wurde so verfahren, dass das Amidoazimidodiphenylamin in stark saurer Lösung diazotiert, und die Diazolösung in eine alkalische Lösung von β-Naphtol unter Kühlung mit Eis eingetragen wurde, wobei man Sorge tragen muss, dass die Lösung immer stark alkalisch bleibt.

Es wurde daher 1 gr. des salzsauren Amidoazimidodiphenylamins mit 2,5 gr. Salzsäure in Wasser aufgelöst, und in diese Lösung, welche ich mit Eis gut kühlte, eine Solution von 0,3 gr. Natriumnitrit langsam eingegossen. Diese Diazolösung wurde in eine durch Eis gekühlte Lösung von 1 gr. β-Naphtol, 5 gr. Kalihydrat und 500 ccm Wasser langsam eingetragen, wobei sich der Azokörper in grellroten Flocken abschied.

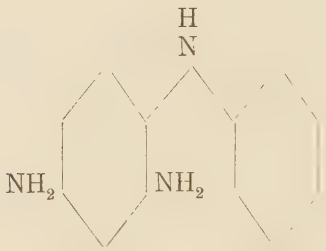
Dieselben wurden abgesaugt, ausgewaschen und aus siedendem Eisessig in roten Nadeln erhalten, die bei 230—231° schmolzen.

Die Krystalle wurden gepulvert, und bei 130° getrocknet;

0,1352 gr. derselben lieferten bei 23° und 740,1 mm Druck 23,3 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{22}H_{13}ON_5$	Gefunden:
N. 19,18 %	19,44 %

Reduction des Dinitrodiphenylamins zu Diamidodiphenylamin.



Es wurde zunächst versucht, das Dinitrodiphenylamin mit Zinnchlorür und Salzsäure zu reducieren. Da jedoch die Reduction nur schlecht von statten ging, und es schwierig war, das Reductionsproduct aus der Lösung zu isolieren, so wurde die Methode von Béchamp[1]) benutzt, nach der auch das Anilin technisch aus Nitrobenzol gewonnen wird. Die von Béchamp vorgeschlagene Essigsäure wurde durch Salzsäure ersetzt.

50 gr. Eisenpulver werden mit 5 gr. rauchender Salzsäure, die mit 10 Teilen Wasser verdünnt ist, auf dem Wasserbade erwärmt, und dazu 25 gr. Dinitrodiphenylamin in kleinen Mengen eingetragen. Ziemlich schnell entfärbt sich die Substanz, und zum Schluss wird das ganze Gemisch unter tüchtigem Umrühren erst auf dem Wasserbade, dann über freiem Feuer erhitzt. Darauf neutralisiert man die Säure mit Sodalösung, verdünnt das Gemenge mit viel Wasser und kocht es stark auf.

Die siedend heisse Lösung wird abfiltriert, und im Filtrate scheidet sich das Diamidodiphenylamin in kleinen schwach bräunlich gefärbten Krystallen ab, die nach dem

[1]) Ann. Chem. Pharm. **92,** 402.

Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol einen Schmelzpunkt von 130° besitzen.

Zur Analyse wurden dieselben bei 100° getrocknet, und die gefundenen Werte stimmten auf die verlangte Formel.

I. 0,1916 gr. Subst. ergaben 0,1197 gr. Wasser und 0,5068 gr. Kohlensäure.

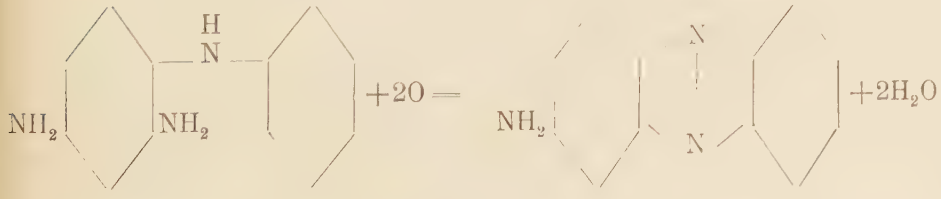
II. 0,1325 gr. Subst. lieferten 24,6 ccm Stickstoff bei 16° und 731,5 mm Druck.

Berechnet für: $C_{12}H_{13}N_3$	Gefunden: I.	II.
C. = 72,36 %	72,13	— %
H. = 6,53 %	6,94	— %
N. = 21,11 %	—	21,20 %

Von den Salzen seien das salzsaure und schwefelsaure erwähnt, welche man erhält, wenn man Diamidodiphenylamin in Alkohol löst und die Lösung mit den betreffenden Säuren versetzt.

Nach kurzer Zeit scheiden sich die Salze in kleinen weissen Krystallen ab, die sich jedoch mit der Zeit unter Zersetzung schwärzen.

Das Diamidodiphenylamin ist ein monophenyliertes Triamidobenzol, und gleichzeitig ein phenyliertes Orthophenylendiamin. Es sollte daher mit Oxydationsmitteln ein Azin, in diesem Falle ein Amidophenazin geben, ein Farbstoff, der zur Klasse der Eurhodine zu zählen ist, wie Witt[1]) diese Substanzen genannt hat:



[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **19,** 441.

Die essigsaure Lösung des Diamidodiphenylamins wurde mit einer Auflösung von Kaliumbichromat in Wasser oxydiert, darauf mit Ammoniak neutralisiert und mit Aether ausgeschüttelt; es wurde ferner versucht, ob auf die Base, welche ich in Alkohol löste, Bleisuperoxyd oder Eisenchloridlösung im Ueberschuss einwirkte, sogar mit Chlorkalk wurden Versuche angestellt, alles ohne wesentlichen Erfolg. In der aetherischen Ausschüttelung, wie in den alkoholischen Lösungen konnte die Bildung eines Azines constatiert werden, aber es war mir nicht möglich, dasselbe aus den Lösungen zu isolieren.

Bei diesen Oxydationsversuchen bildeten sich die charakteristischen Zwischenproducte, die Indamine nicht, eine Thatsache, auf die vor einigen Jahren schon Otto Ernst[1]) bei seinen Versuchen, aus demselben Diamidodiphenylamin ein Azin herzustellen, aufmerksam gemacht hat.

Diese Zwischenproducte treten bei der Oxydation des Triamidodiphenylamins[2]) und des Dioxaethylamidodimethylamidodiphenylamins[3]) auf, und auch das Toluylenblau von Otto N. Witt[4]) wie das isomere von R. Nietzki und Emil Rehe[5]) sind als Indamine zu betrachten. Bemerkenswert ist dabei, dass in allen diesen Amidodiphenylaminen, die zur Darstellung eines Azins dienten, die Parastellen zum Imid in den Benzolkernen mit Amidogruppen besetzt sind, während das beim Diamidodiphenylamin nicht der Fall ist. Es ist dies vielleicht der Grund, warum es mir nicht gelang, ein Amidophenazin zu bekommen.

---

[1]) Vergl.: Ueber Diphenylaminderivate und Azine, Inaug.-Dissert. Basel.

[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **23,** 1852.

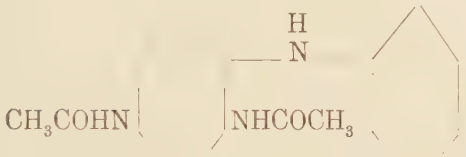
[3]) „ „ „ „ **24,** 3827.

[4]) „ „ „ „ **12,** 937.

[5]) „ „ „ „ **25,** 3009.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diamidodiphenylamin.

Diacetyldiamidodiphenylamin.



Uebergiesst man Diamidodiphenylamin mit Essigsäureanhydrid, so erwärmt sich das Gemisch sofort, und die Acetylierung tritt von selbst ein; man erhitzt dasselbe noch ganz wenig und giesst es in Wasser, in welchem das Acetylproduct als dunkel gefärbtes Oel ausfällt. Nach einiger Zeit, schneller durch Reiben wird es fest und bildet ein graues Pulver, das ausgewaschen und in verdünntem Alkohol gelöst wird. Es krystallisiert daraus in kleinen weissen Nadeln und schmilzt bei 188°.

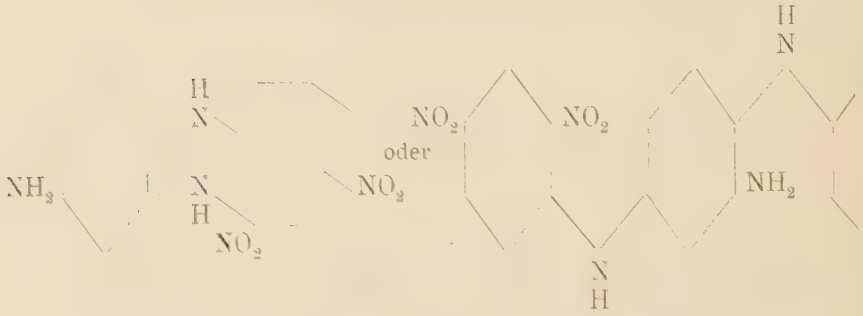
I. 0,2076 gr. Subst. lieferten 0,1152 gr. Wasser und 0,5152 gr. Kohlensäure.

II. 0,1146 gr. Subst. lieferten bei 15° und 721,6 mm Druck 15,3 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{16}H_{17}O_2N_3$	Gefunden: I	II.
C. = 67,84 %	67,68	— %
H. = 6,01 %	6,17	— %
N. = 14,84 %	—	15,09 %

Condensation von Diamidodiphenylamin mit Dinitrochlorbenzol.

Amidodinitrophenylamidodiphenylamin.



Zur Condensation wurden 5 gr. Diamidodiphenylamin, 5 gr. Dinitrochlorbenzol und 2 gr. entwässertes Natriumacetat in Alkohol gelöst und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Lösung eine braune Farbe angenommen hatte. Beim Erkalten derselben schieden sich dunkele zähflüssige Massen ab, die mit heissem Alkohol gereinigt wurden, nachdem vorher die Mutterlauge abgegossen war. Beim Behandeln mit Alkohol wird die Substanz körnig, und durch Waschen mit Wasser wird das gebildete Kochsalz entfernt.

Das Condensationsproduct ist ausserordentlich schwer löslich; es wurde daher zur Reinigung in wenig Anilin auf dem Wasserbade gelöst, und auf Zusatz von Alkohol schied es sich in rubinroten Kryställchen ab. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 159°.

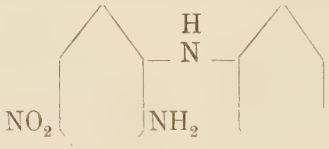
I. 0,2072 gr. Substanz ergaben 0,0832 gr. Wasser und 0,451 gr. Kohlensäure.

II. 0,1057 gr. Substanz ergaben bei 16° und 732,1 mm Druck 18 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{18}H_{15}O_4N_3$	Gefunden: I.	II.
C. = 59,18 %	59,36	— %
H. = 4,11 %	4,44	— %
N. = 19,18 %	—	19,46 %

Zusammenstellung der Resultate.

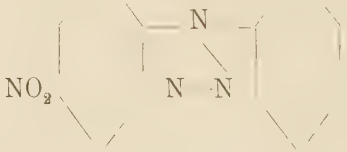
1. Aus dem unsymmetrischen Dinitrodiphenylamin, das in alkoholischem Ammoniak suspendiert ist, entsteht durch Reduction mit Schwefelwasserstoff Nitramidodiphenylamin:



2. Das salzsaure wie das schwefelsaure Salz des Nitramidodiphenylamins bildet gelbe Krystalle, die in den betreffenden verdünnten Säuren schwer löslich sind.

3. Essigsäureanhydrid führt das Nitramidodiphenylamin in Acetylamidonitrodiphenylamin über.

4. Salpetrige Säure wandelt das Nitramidodiphenylamin in Nitroazimidodiphenylamin um:



5. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure resultiert aus dem Nitroazimidodiphenylamin das salzsaure Salz des Amidoazimidodiphenylamins.

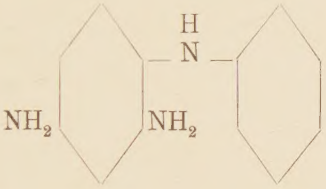
6. Durch Auflösen des Salzes in Wasser und Fällen mit Ammoniak erhält man die freie Base.

7. Ein Platinsalz entsteht durch Einwirkung von Platinchlorid auf salzsaures Amidoazimidodiphenylamin.

8. Mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat resultiert ein Acetylamidoazimidodiphenylamin.

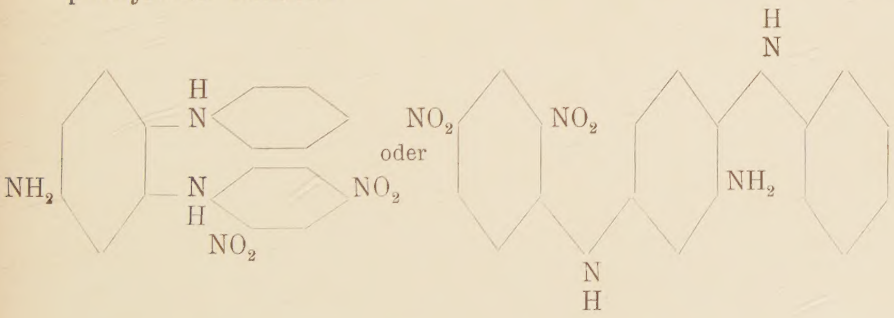
9. Phenylazimidoazobenzol-β-Naphtol bildet sich bei der Einwirkung von β-Naphtol auf Amidoazimidodiphenylamin.

10. Durch die Reduction mit Eisen und Salzsäure erhält man aus dem Dinitrodiphenylamin Diamidodiphenylamin:



11. Das salzsaure und schwefelsaure Salz besteht aus kleinen weissen Nadeln, die sich leicht unter Zersetzung schwärzen.

12. Essigsäureanhydrid giebt ein Diacetyldiamidodiphenylamin.

13. Durch Oxydationsmittel bildet sich wohl ein Azin, das aber nicht isoliert werden konnte.

14. Durch Condensation von Dinitrochlorbenzol mit Diamidodiphenylamin wird Amidodinitrophenylamidodiphenylamin erhalten: